Ueber die

# Spaltung der Oxazole und Imidazole. Reduktion von α-Benzildioxim.

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

AGRAR LAND BAU BIBL.

vorgelegt von

**Fritz Römer**
aus München.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Januar 1906.

**Erlangen 1906.**
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. O. Fischer.
Dekan: Herr Prof. Dr. Fester.

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

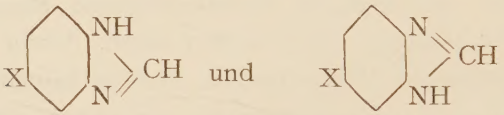
https://archive.org/details/IA41542702_0158

# Theoretischer Teil.

Von all den zahlreichen Verbindungen der organischen Chemie rief schon seit längerer Zeit der Aufbau und die Spaltung heterocyklischen Ringe das besondere Interesse der Forscher wach. Unter diesen heterocyklischen Verbindungen sind es hauptsächlich die Imidazole oder Glyoxaline, die durch ihre Beständigkeit hydrolysierenden Agentien gegenüber sowie noch durch andere merkwürdige Eigenschaften die Aufmerksamkeit der Gelehrten auf sich lenkten. Die Benzimidazole überraschen zunächst durch die Leichtigkeit ihrer Bildung, man braucht nur o-Phenylendiamin mit Ameisensäure zu erhitzen und der Destillation zu unterwerfen, um das Imidazol zu erhalten.

Statt des Diamins kann man auch o-Nitranilin anwenden. Es entsteht zunächst beim Kochen mit Ameisensäure Formylonitranilin, das bei der Reduktion der Nitrogruppe in das Benzimidazol übergeht. Die Glyoxaline der aromatischen Reihe zeigen noch eine andere sehr bemerkenswerte Eigenschaft. Der Wasserstoff der Imidogruppe ist, besonders wenn im Kern sich ein negativer Substituent, z. B. eine Nitrogruppe befindet, gegen Kalium ersetzbar, zeigt also neben seinen basischen Eigenschaften noch saure Funktion. So löst sich z. B. Nitrobenzimidazol schon in der Kälte in Ammoniak und Natronlauge. Die Einführung

positiver Radikale ($CH_3$-Gruppe) ruft wieder ein Abklingen, je nach Anzahl der eingeführten $CH_3$-Gruppen, der sauren Eigenschaften hervor. Ein grosses theorethisches Interesse beansprucht auch das Benzimidazol durch folgendes Verhalten. Unterwirft man nämlich ein substituiertes o-Phenylendiamin der Orthokondensation mit Ameisensäure, so sollte man das Auftreten zweier isomerer Imidazole erwarten je nach der Stellung, die die Imidogruppe zum Substituenten einnimmt.




Es ist jedoch bis jetzt niemals gelungen zwei Derivate zu erhalten, es resultiert immer nur ein einziges. Eine plausible Erklärung hierfür abzugeben ist schwer. Möglicherweise befindet sich der Imidowasserstoff in oscillierenden Schwingungen, ähnlich wie Kékule bei der Erklärung der Existenz nur eines o-Biderivates annimmt.

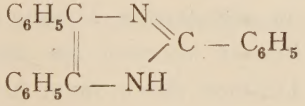
So leicht sich nun die Bildung eines Imidazols vollzieht, so schwierig gestaltet sich die Spaltung. Säuren oder Alkalien sind ohne Einfluss auf die Glyoxaline. Es gelang daher lange Zeit nicht eine Hydrolyse herbeizuführen, bis Bamberger und Berle[1]) Benzoylchlorid und Natronlauge auf Benzimidazole einwirken liessen. Hiebei tritt Spaltung ein unter Bildung von Dibenzoyl-o-Phenylendiamin. Diese Methode ist jedoch nur auf das einfachste Imidazol anwendbar. Sobald am $\mu$-Kohlenstoff sich noch ein anderes Radikal befindet, vermag sie keine Hydrolyse

1) Ann. 273, 342. Ber. 25, 278.

herbeizuführen. O. Fischer[1]) fand dann eine andere Reaktion auf. Durch Methylierung von Benzimidazol gelangte er zum Methylbenzimidazoljodmethylat, das sich durch Natronlauge spalten liess. $CH_3$-Gruppen am $\mu$-Kohlenstoff oder im Kern erschweren oder verhindern selbst die Hydrolyse. Eine Nitrogruppe im Kern unterstützt dagegen wie W. Hess nachgewiesen hat[2]) die Spaltung wesentlich.

Von den Imidazolen der Fettkörper sind es hauptsächlich das Amarin und Lophin, die in ganz hervorragendem Masse die Tätigkeit der Forscher auf sich gelenkt haben.

Während nun das Amarin verhältnismässig leicht durch Reduktion mittels metallischem Natriums in alkoholischer Lösung und Hydrolyse der daraus gewonnenen Benzylidenverbindung, gespalten wird, ist es bis jetzt noch nicht gelungen, das Lophin zu hydrolysieren. Pinner[3]) hat in jüngster Zeit Spaltungsversuche beim N-Diaethyldiphenylglyoxalinbromid angestellt, ohne jedoch zu einem glatten Resultat zu kommen. Er erhielt statt des zu erwartenden Diaethyltolandiamin nur Zersetzungsprodukte, wie Aethylamin und Isonitrile. Von Herrn Prof. O. Fischer wurde mir gütigst der Auftrag zu Teil, mich mit den Spaltungsverhältnissen des Triphenylglyoxalins, dem Lophin, zu beschäftigen. Das Lophin, von der nun allgemein angenommenen Konstitution:



1) Ber. 34, 930.

2) Dissertation Erlangen 1903.

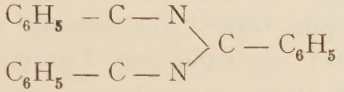
3) Ber. 38, 1531.

ist schon seit langer Zeit der Gegenstand vieler experimenteller wie theoretischer Untersuchungen gewesen.

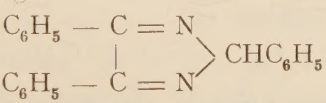
Lophin entsteht überall da, wo Benzaldehyd, Benzil, Benzoin mit Ammoniak bei höherer Temperatur zusammenkommen. Brunner[1]) erhielt Lophin bei der trockenen Destillation von Di- und Tribenzylamin. Radziszewski[2]) durch Erhitzen von Hydrobenzamid, eine Methode, die sich vorzüglich zur Gewinnung eignet. Zwischenprodukt ist dabei das Amarin. E. Fischer und Troschke[3]) erhielten Lophin durch Oxydation von Amarin mittes Chromsäure, Bechmann[4]) durch Erhitzen von Syn- oder Antibenzaldoxin auf 200°. Mit der Konstitutionsbestimmung haben sich hauptsächlich Radziszewski, E. Fischer, Kühn, Japp und Kulisch beschäftigt. Kühn[5]) gelang es zuerst durch Aethylierung ein Diaethyllophinjodid darzustellen, das an Alkali das Jod nicht abgab, sich also wie ein quaternäres Ammoniumsalz verhielt. Radziszewski[6]) beobachtete als erster, dass Lophin von konzentriertem alkoholischem Kali zwar ungemein langsam, aber vollständig in Benzoesäure und Ammoniak gespalten wird, er bemerkte auch die eigentümliche Lichtentwicklung hiebei, einen Prozess, der der Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs zugeschrieben werden muss. E. Fischer und Troschke erhielten bei der Oxydation von Lophin mittels $Cr_2O_3$ in essigsaurer Lösung Benzamid und Dibenzamid. Ferner konnten sie den ungesättigten Charakter des Lophins durch seine Additionsfähigkeit

1) Ann. 151, 135. 2) Ber. 10, 70. 3) Ber. 13, 700. 4) Ber. 27, 311. 5) Ann. 122, 325. 6) loc. cit. 6) ibid.

von Brom feststellen. Durch konzentrierte Schwefelsäure erhielten sie eine Sulfosäure, die gegen HCl eine merkwürdige Beständigkeit zeigte. Auf Grund ihrer Untersuchungen gaben sie dem Lophin folgende Formel, wobei sie die Frage nach dem fehlenden Wasserstoffatom noch offen liessen.



Japp und Robinson[1]) kommen durch die von ihnen ausgeführte Synthese von Oxylophin aus Oxyaldehyden, $NH_3$ und Benzil zur Annahme der heute geltenden Strukturformel. Sie stellten ferner die kolossale Beständigkeit des Lophins gegen Reduktionsmittel fest, während Radziszewski[2]) durch seine Beobachtung, dass Cyaphenin durch nascierenden Wasserstoff in Lophin übergeht, zu folgender Konstitution gelangt



Kulisch[3]) gelangte dann durch seine Synthese des Lophins durch Erwärmen von salzsaurem Benzamidin, Benzoin und Natronlauge zur Anhydroformel Japps.

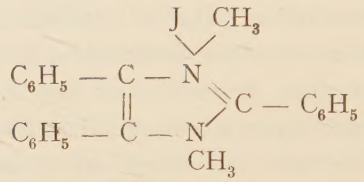
Was die von mir gefundenen experimentellen Tatsachen betrifft, so decken sie sich sehr gut mit der von Japp aufgestellten Formel. Demnach muss das durch Methylierung erhaltene Dimethyllophinjodid die Konstitution

---

1) Ber. 15, 1268.

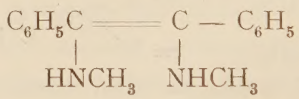
2) Ber. 15. 1493.

3) M. f. pr. Ch. 17, 302.

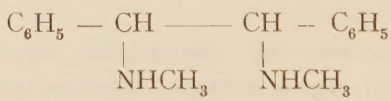


besitzen.

Die Spaltung mittels Natronlauge gelang nicht, als jedoch zur alkoholischen Lösung des Jodids metallisches Natrium zugegeben wurde, fand eine Hydrolyse durch den Einfluss des nascierenden Wasserstoffs statt und ich gelangte zum symmetrischen Dimethylstilbendiamin. Allerdings ist die Ausbeute eine minimale, was sich zum Teil mit den Beobachtungen Pinners deckt. Zu erwarten wäre nämlich das symmetrische Dimethyltolandiamin gewesen, das jedoch durch die alkalische Lösung zersetzt wird, wie das Auftreten von Methylamin beweist. Jedenfalls ist der ungesättigte Komplex



gegen KOH nicht beständig. Der nascierende Wasserstoff führt ihn jedoch zum Teil in die stabile Verbindung



über, die dann resultiert.

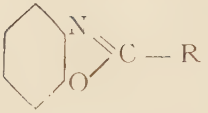
Bei dem erhaltenen Dimethylstilbendiamin zeigte sich eine sonst sehr selten beobachtete Anomalie. Der Schmelzpunkt lag ziemlich hoch 135—136°, während doch sonst methylierte Aminbasen niedriger schmelzen als die primären Basen. Sm. von Stilbendiamin 122°.

Auf die Konstitutionsbestimmung der Base wurde daher besonders Gewicht gelegt. Die Verbindung

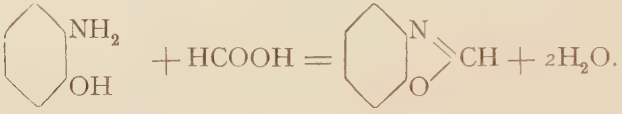
$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - N\overset{H}{\underset{CH_3}{}} \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5 - CH - N\overset{COC_6H_5}{\underset{CH_3}{}} \end{array}$$

= i-Benzoyldimethylstilbendiamin musste nach Abspaltung der Benzoylgruppe das nämliche Dimethylstilbendiamin geben, was auch eintraf. Ferner musste das durch Benzoylierung von Dimethylstilbendiamin erhaltene Verbindung = s-Dibenzoyldimethylstilbendiamin identisch sein mit dem durch Einführung einer Benzoylgruppe in obenstehendes i-Benzoyldimethylstilbendiamin erhaltenen Produkt, was ebenfalls der Fall war (cf. experimentelles). Ferner wurde die sekundäre Natur der beiden Stickstoffatome durch die Existenz einer Binitrosoverbindung nachgewiesen, während der allgemein basische Charakter durch Analyse des Chlorhydrats und der Diacetylverbindung festgestellt wurde. Es ist also bei der Untersuchung gelungen, den basischen Teil des Lophins, wenn auch hydriert, zu fassen. Zwar wäre eine Umlagerung im Sinne der Benzidinumlagerung ohne weiteres nicht von der Hand zu weisen, doch spricht vor allem die Identität der durch Benzyolierung erhaltenen Produkte dagegen, während die bei 180° mit HCl ausgeführte Abspaltung der Benzoylgruppe die Annahme einer Umlagerung wohl zuliesse.

So schwierig die Spaltung selbst der einfachsten Imidazole gelingt, so leicht tritt die Hydrolyse bei den Oxazolen ein. Unter Oxazolen der aromatischen Reihe versteht man die durch Orthokondensation von o-Amidophenolen mit Säuren erhaltenen Anhydrobasen. Ihre Konstitution ist



Der basische Charakter dieser Verbindungen ist sehr schwach, was durch die azide Natur des in Ortho-Stellung befindlichen Sauerstoffatoms leicht verständlich wird. Die Salze dieser Anhydrobasen sind sehr unbeständig, sie werden durch Wasser vollständig zerlegt. Der Entdecker dieser Körperklasse ist Ladenburg[1]). Er erhielt das Benzoxazol durch Erhitzen von o-Amidophenol mit wasserfreier Ameisensäure und darauffolgender Destillation als eine bei 30,5° schmelzende eigentümlich penetrant riechende Base. Den Vorgang formuliert er folgendermassen:

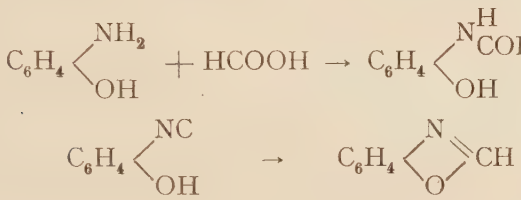


Die Spaltung bewirkte er durch Kochen mit verdünnter Salzsäure, wobei er die Ausgangsmaterialien wieder erhielt. Eine weitere Synthese bewirkte Niementowski[2]) durch trockene Destillation von o-Amidophenol mit Formamid, wobei Ammoniak frei wurde.

In neuerer Zeit hat sich Bamberger[3]) gelegentlich seiner Untersuchungen über das Anthranil auch mit dem isomeren Benzoxazol beschäftigt und eine eigentümliche Synthese dieses Körpers ausgeführt. Er erhielt nämlich durch Oxydation von o-Aminobenzaldehyd mit Sulfomonopersäure neben Anthranit auch einen Körper vom Sm. 129°, den er als Ortho-

1) Ber. 10, 1124. 2) Ber. 30, 3064. 3) Ber. 36, 827, 2042, 2051.

isohydroxylaminobenzaldehyd bezeichnete; bald darauf gelang es ihm, diese Verbiudung mit Ortho-Formylamidophenol zu identifizieren, das durch Erhitzen in das Ladenburgsche Benzoxazol überging. Umgekehrt gelang es ihm o-Formylaminophenol durch Spaltung der Anhydrobase darzustellen. Auf Grund seiner Untersuchungen formuliert Bamberger die Einwirkung von Ameisensäure auf o-Amidophenol in folgender Weise.



Er vermutet also, dass das gebildete Formylamidophenol durch Wasserabspaltung zunächst in das o-Isocyanphenol übergehe, aus dem sich durch spontane Umlagerung das Methenylamidophenol bilde.

Wie schon erwähnt, lässt sich der heterocyklische Ring der Oxazole leicht aufspalten. Bamberger gelang es schon durch Kochen des Benzoxazols mit Wasser eine Hydrolyse herbeizuführen, sehr rasch erfolgt dieser Vorgang mit verdünnter Salzsäure, wobei in beiden Fällen o-Formylamidophenol resultierte; durch konzentrierte Säuren erfolgt zugleich Elimination der Formylgruppe. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei dem $\mu$-Methylbenzoxazol, das beim Erhitzen mit verdünnter $H_2SO_4$ in Acetylamenophenol übergeht, ja das salzsaure Salz des Aethenylaminephenols scheidet schon beim Erwärmen in wässriger Lösung die Acetylbase ab. Die leichte Spaltbarkeit des Benzoxazols zeigte sich auch bei der Methylierung desselben.

Ich erhielt nämlich, sobald die Methylierung unter Zusatz von Holzgeist ausgeführt wurde, statt des zu erwartenden Benzoxazoljodmethylats das Trimethylaminophenoljodid. Eine ähnliche Beobachtung hatte schon Hantsch [1]) gemacht, als er das Kondensationsprodukt von o-Amidophenol mit Acetessigester methylierte, wobei ebenfalls unter Sprengung des Ringes das oben erwähnte quaternäre Ammoniumsalz resultierte. Die Spaltung des Benzoxazoljodmethylats tritt ebenfalls sehr leicht ein. Man verwendet am besten zirka 20% Salzsäure, um auch die Formylgruppe zu eliminieren. Man erhält dadurch das sonst nur sehr schwer zugängliche Monomethylaminophenol [2]).

Das $\alpha$-N-$\beta$-O-Naphtoxazol zeigt ein ganz analoges Verhalten wie das Methenylamidophenol. Durch blosses Kochen mit Wasser erhält man Formylamidonaphtol. Etwas schwieriger gestaltet sich die Hydrolyse bei dem isomeren $\alpha$-O-$\beta$-N. Wasser allein vermochte nur sehr wenig hydrolysierend zu wirken, selbst im Rohr, mit verdünnten Säuren (1—2%) erfolgte zwar Spaltung, wobei jedoch unter Elimination der Formylgruppe Amidooxynaphtalin resultierte.

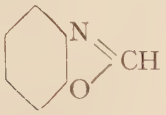
So leicht die Spaltung bei den einfachen Oxazolen eintritt, so schwierig gestaltet sich derselbe, sobald sich am $\mu$-Kohlenstoff $-C_6H_5$ befindet und Phenylbenzoxazol wird erst durch Erhitzen mit konzentrierter HCl bei 130° gespalten. Ja bei dem $\mu$-Phenylnaphtoxazol gelingt die Hydrolyse erst durch langes Erhitzen mit wässrig alkoholischer Salzsäure auf 180°.

---

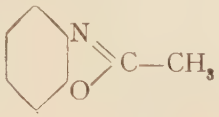
1) Ber. 16, 1949.

2) Seidel, J. p. Ch. 42, 453. Diepolder Ber. 32, 3519.

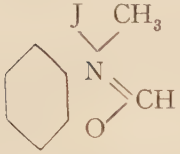
Folgende Tabelle möge über die Spaltungsverhältnisse einen klaren Ueberblick geben.



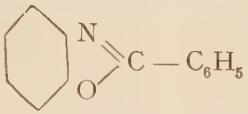
sehr leicht spaltbar



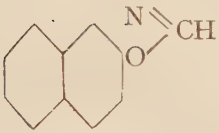
sehr leicht



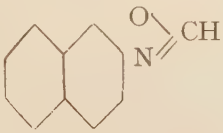
leicht spaltbar



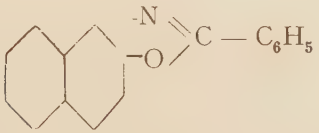
schwierig (130°)



sehr leicht



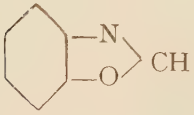
etwas schwieriger



sehr schwierig (180°).

# Experimenteller Teil.

## Benzoxazol.



Bei der Darstellung von Benzoxazol hielt ich mich an die Vorschrift von Bamberger[1]). o-Amidophenol wurde mit einem ziemlich grossen Ueberschuss wasserfreier Ameisensäure längere Zeit unter Rückfluss erhitzt und darauf der fraktionierten Destillation unterworfen. Das zwischen 150° und 184° übergehende Oel wurde nochmals fraktioniert, wobei das bei 180 bis 183° übergehende Destillat in der Vorlage zu glänzendweissen Prismen erstarrte, die bei 30—31° schmolzen.

### Methylierung von Benzoxazol.

Zur Methylierung des Oxazols wurden 5 g der Base mit zirka 5 g Methylalkohol und einem kleinen Ueberschuss Jodmethyl zirka 4 Stunden auf 120° im Schiessofen erhitzt. Der flüssige Röhreninhalt wurde von überschüssigem Jodmethyl und Alkohol auf dem Wasserbade befreit, das restierende Oel in wenig

1) loc. cit.

Holzgeist aufgenommen und mit über Na getrocknetem Aether unter Einkühlung gefällt. Hiebei schied sich ein weisses krystallinisches Pulver ab, das aus wenig Wasser umkrystallisiert wurde.

Das abgesaugte Produkt wurde mit wenig Methylalkohol und zuletzt mit absolutem Aether nachgewaschen und so als ein schneeweisse Prismen darstellender Körper erhalten. Statt Wasser lässt sich auch sehr gut verdünnter Alkohol als Lösungsmittel verwenden.

Der Körper schmolz nach 1 stündigem Trocknen im Toluolbade unscharf bei 198—200°. Er ist leicht löslich in $H_2O$, dem er eine stark saure Reaktion erteilt, sehr leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, unlöslich in Aether, Ligroin und Chloroform. Mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelt sich beim Erhitzen Jod. Mehrere Jodbestimmungen des im Xylolbad getrockneten Körpers ergaben einen Jodgehalt von 45,5, 45,6 und 45,8 % J. (Carius.)

Da der Jodgehalt des gesuchten Jodmethylats des Benzoxazols bedeutend höher ist (48,67 %), so war ein anderer Körper entstanden, dessen Identifizierung auch gelang. Da das Produkt sich äusserst leicht in Natronlauge löste, so musste auf das Vorhandensein einer intakten Hydroxylgruppe geschlossen werden. Ein weiterer Umstand liess auf die Existenz einer quaternären Ammoniumverbindung schliessen. Erhitzt man nämlich das Jodmethylat längere Zeit mit starker Kalilauge und leitet dann $CO_2$ ein, so fällt ein in spitzen Nadeln krystallisierender weisser Körper aus, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol über 250° schmolz und noch stark jodhaltig war, wie das Erhitzen mit $H_2SO_4$ ergab. Das Verhalten gegen

KOH gab sicheren Aufschluss darüber, dass sich unter Spaltung des Oxazolringes das Jodmethylat des Dimethylamidophenols gebildet hatte.

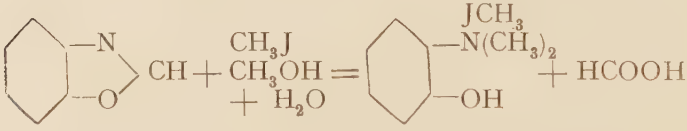
Einen weiteren Identitätsbeweis lieferte die von P. Griess[1]) angegebene Reaktion mit Ammoniak.

Neutralisiert man nämlich die stark konzentrierte wässrige Lösung des Jodmethylats mit $NH_3$, so fallen sofort schneeweisse Nadeln des halbjodwasserstoffsauren Salzes aus. Auch der gefundene Jodgehalt steht in guter Uebereinstimmung mit dem geforderten.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}JCH_3\\N(CH_3)_2\\OH\end{cases}$ 45,52 % J.

Gefunden 45,65 (im Mittel aus 3 Analysen).

Die Reaktion scheint demnach in folgendem Sinne verlaufen zu sein.




Jedenfalls hat sich unter Einfluss des etwas $H_2O$-haltigen Holzgeistes zunächst unter Sprengung des Ringes, das schon von Bamberger beschriebene Formylamidophenol gebildet, das weiterhin unter Abspaltung der Formylgruppe, dem Geruch nach als Ameisensäuremethylester, mit Jodmethyl und Methylalkohol dies erwähnte quaternäre Ammoniumsalz lieferte.

Nachdem sich hiebei die leichte Spaltbarkeit des Oxazolringes gezeigt hatte, wurde der Versuch in der Weise abgeändert, dass an Stelle des Holzgeistes ein

[1]) Ber. 13, 246.

indifferentes Verdünnungsmittel, nämlich wasserfreies Toluol zur Anwendung kam. Doch war Jodmethyl bei 120° im Rohr überhaupt nicht mit dem Benzoxazol in Reaktion getreten und ein weiteres Steigern der Temperatur schien wegen der Gefahr des Verharzens nicht rätlich.

Nunmehr wurde ohne Verdünnungsmittel gearbeitet und hiebei der gewünschte Erfolg erzielt. Zu diesem Zwecke wurden 5 g Oxazol in wasserfreiem Jodmethyl gelöst (das Jodmethyl war mittels $CaCl_2$ und hierauf folgender Fraktionierung gereinigt worden) und im Bombenrohr zirka 3 Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt stellte bräunliche Nadeln dar. Durch absoluten Aether wurden dieselben vom gebildeten Harz befreit. Das Jodmethylat bildet prächtig gelbglänzende Nadeln, die bei 182—183° unter Zersetzung und Jodentwicklung schmelzen. Die Ausbeute betrug zirka 9 g Jodmethylat aus 5 g Oxazol.

Der Schmelzpunkt ist sehr abhängig von der Art des Erhitzens, so dass sich von ein und derselben Substanz Temperaturdifferenzen von 4—5° ergeben können.

Das Jodmethylat ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroin. Gegen vorgenannte Lösungsmittel ist die Substanz sehr empfindlich und nur bei vorsichtiger Arbeitsweise lässt sich ein Umkrystallisieren bewirken. Ausserdem ist absolute Reinheit der beiden Reagentien ein unbedingtes Erfordernis zur Erhaltung eines reinen Produktes, andernfalls tritt leicht Verharzung ein. Das Jodmethylat selbst ist ziemlich unbeständig und zersetzt sich nach einiger Zeit besonders im Sonnenlicht.

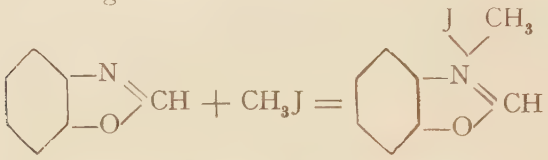
Eine Jodbestimmung des reinen, exsikkatorentrocken Salzes ergab folgendes Resultat:

0,1764 g Subst. 0,1586 g AgJ.

J Berechnet 48,64 %.

J Gefunden 48,59 %.

Die Reaktion verläuft also glatt im Sinne der der Gleichung



**Spaltung des Benzoxazoljodmethylats.**

Das Jodmethylat wurde der hydrolytischen Spaltung unterzogen in der Erwartung, auf diesem Wege das sonst schwer zugängliche Monomethylamidophenol zu erhalten. Dabei zeigte es sich zunächst, dass eine Spaltung in alkalischer Lösung trotz verschiedener Variationen (es wurde versucht mit KOH verdünnter und konzentrierter alkoholischer KOH unter Druck bei 100°, $Na_2CO_3$, $CH_3COONa$) zu keinem greifbaren Resultat führte.

Die entstandenen Produkte waren grösstenteils Harze und die wässrige Lösung roch stark nach Methylamin, so dass auf eine tiefgehendere Zersetzung geschlossen werden musste. Ich nahm daher die Hydrolyse in salzsaurer Lösung vor und konnte hiemit den gewünschten Erfolg erzielen.

Zu diesem Zwecke wurden 2,2 g Jodmethylat mit zirka 30 ccm HCl (zirka 20 %) längere Zeit unter Rückfluss gekocht, die Lösung stark eingedampft und unter Kühlung mit Natronlauge versetzt. Bei vorsichtiger Neutralisation schied sich hiebei schon ein Teil des

Monomethylamidophenols in glänzend weissen Blättchen aus. Zur vollständigen Ausfällung wurde längere Zeit $CO_2$ eingeleitet, wobei das durch den Ueberschuss von Alkali in Lösung befindliche Phenol ausfiel. Das abgesaugte Produkt wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit kaltem $H_2O$ gewaschen, auf Ton gestrichen und im Exsikkator getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,75 g = zirka 72 %. Silberglänzende Blättchen, die sich jedoch an der Luft rasch bräunen. Den Schmelzpunkt fand ich bei zirka 86—89°, wobei sich die Substanz stark schwärzte, weshalb der Bestimmung dieser Konstanten kein grosser Wert beizumessen ist. Zur Identifizierung wurde deshalb eine N-Bestimmung ausgeführt.

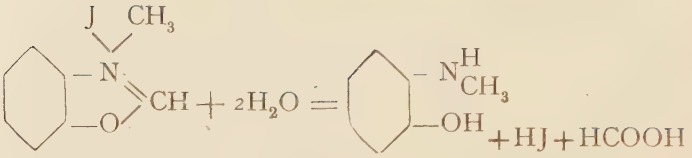
0,167 g Subst., 16,5 ccm N, t. 18, p. 749.
N Berechnet für $C_7H_9NO$ 11,38 %.
N Gefunden 11,22 %.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das schon von Diepolder[1]) erhaltene Nitrosamin dargestellt. Die schwefelsaure Lösung des Monomethylamidophenols wurde vorsichtig mit Natriumnitrit versetzt, bis ein schwacher Geruch nach salpetriger Säure wahrnehmbar war, worauf nach kurzem Stehen sich das Nitrosamin in fast weissen Nadeln abgeschieden hatte. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol besassen dieselben den geforderten Schmelzpunkt 121°. Mit Phenol und $H_2SO_4$ zeigte das Nitrosamin sehr schön die Liebermann'sche Reaktion.

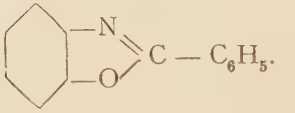
Die Hydrolyse hatte sich nach folgender Gleichung vollzogen.

---

1) Ber. 32, 3519.



## μ-Phenylbenzoxazol.



Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf o-Amidophenol erhielt Ladenburg[1]) μ-Phenylbenzoxazol. Ich hielt mich bei seiner Darstellung an die Vorschrift des genannten Autors mit der Abänderung, dass ich das von Benzoylchlorid befreite Reaktionsprodukt im Vakuum fraktionierte. Das Oxazol stellt weisse Nadeln dar, die bei 103° schmelzen, wobei sich ein angenehmer Geruch bemerkbar macht. Dieselben sind in den meisten organischen Solventien leicht löslich. Unlöslich in $H_2O$. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Base mit grünlicher Fluorescenz, beim Verdünnen mit Wasser fällt sie wieder unverändert aus. Durch starke anhydrithaltige (40% $SO_3$) scheint jedoch eine Sulfurierung einzutreten, da sich beim Verdünnen mit Wasser kein Oxazol mehr abscheidet.

Ladenburg gibt an, dass er durch Erhitzen des Phenylbenzoxazols mit Jodaethyl und -amyl selbst bei sehr hoher Temperatur (230°) keine Addition des Halogenalkyls bewirken konnte.

In der Hoffnung mit dem bekanntlich viel leichter reagierenden Jodmethyl eine Anlagerung zu erhalten,

1) Ber. 9, 1526.

erhitzte ich das Oxazol mit Jodmethyl und Holzgeist längere Zeit auf 170°. Dabei hatte sich zwar eine geringe Menge eines durch Aether fällbaren Produktes gebildet, das sich auch als jodhaltig erwies, aber zur Analyse nicht genügte. Die Hauptmenge des Oxazols war überhaupt nicht in Reaktion getreten, ein geringerer Teil war verharzt.

### Nitrierung der Base.

Trägt man feingepulvertes $\mu$-Phenylbenzoxazol in rauchende Salpetersäure ein, so scheidet sich beim Eingiessen in $H_2O$ ein gelbes Nitroprodukt aus, das aus Alkohol, worin es schwer löslich, umkrystallisiert wurde. Schmelzpunkt 173°. Gelbe Nadeln.

Dasselbe Produkt hatte schon Hübner[1]) erhalten und als ein Dinitroprodukt bezeichnet. Nähere Angaben hierüber fehlen.

Der Analyse nach enthält die Verbindung jedoch nur eine Nitrogruppe.

0,1861 g Subst. gaben 19,5 ccm N

t = 18 p = 738.

Gefunden N 11,84 %.

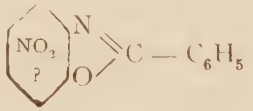
Berechnet 11,62 %.

Zur Ortsbestimmung der Nitrogruppe wurden 3 g des Nitroproduktes mit zirka 15 ccm konzentrierter Salzsäure 4 Stunden auf 130—140° im Rohr erhitzt. Der harzige Röhreninhalt wurde mit kaltem Wasser extrahiert, wobei ein Teil mit rotbrauner Farbe in Lösung ging. Der nicht lösliche Teil wurde mit Sodalösung erwärmt, wobei er sich bis auf geringe harzige Beimengungen klar löste. Durch Ansäuern hoffte ich

1) Ber. 7, 1319.

auf diese Weise Benzoesäure oder eine Nitrobenzoesäure rein zu erhalten. Jedoch war das ausfallende Produkt immer durch Harz verunreinigt. Zu einer reinen Säure gelangte ich erst durch Esterifizierung und Verseifung des gebildeten Esters. Zu diesem Zwecke wurde das durch Ansäuern der Sodalösung ausfallende unreine Produkt mit etwas absolutem Alkohol und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure längere Zeit unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene Ester wurde hierauf überdestilliert und mit alkoholischer Kalilauge durch mehrstündiges Kochen verseift. Nach dem Verdampfen des Alkohols und Zusatz von Wasser fielen beim Ansäuern weisse Blättchen aus, die bei 121° schmolzen. Hiermit war die Anwesenheit von reiner Benzoësäure konstatiert.

Ich versuchte nunmehr das Nitroamidophenol zu isolieren, jedoch ohne Erfolg. Die Salzsäure hatte nämlich nicht nur die Spaltung des Oxazolringes bewirkt, sondern auch die Amidogruppe gespalten, wie das Auftreten von Ammoniak beim Erwärmen mit Alkali zeigte. Die Nitrogruppe war also in den basischen Kern eingetreten. Die Formel des Nitroproduktes dürfte einstweilen mit




zu bezeichnen sein.

### Pikrat.

Zur Charakterisierung des $\mu$-Phenylbenzoxazols hat sich das Pikrat als geeignet erwiesen. Es entsteht beim Zusammengeben der beiden Komponenten in absolut alkoholischer Lösung. Aus der heissen Lösung

scheiden sich beim Erkalten gelbliche, stark verfilzte Nadeln aus, die sich ohne Zersetzung aus Alkohol umkrystallisieren lassen. F.-P. 104°.

N-Bestimmung:

0,1207 g Subst. gaben 14,2 ccm N.

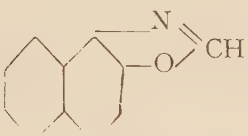
t = 14°, p = 730 mm.

Berechnet für $C_{13}H_9NO$ + 1 Mol. Pikrinsäure 13,2% N.

Gefunden 13,28% N.

## Naphtoxazole.

I.




Da das Naphtoxazol in der Literatur noch nicht beschrieben ist, erschien es wünschenswert, das einfachste Oxazol der Naphtalinreihe kennen zu lernen und dessen Verhalten gegen verseifende Agentien zu prüfen.

Zu seiner Darstellung verfuhr ich folgendermassen: o-Amido-β-napthol (erhalten durch Reduktion des Azofarbstoffes aus Diazobenzolchlorid und β-Naphtol wurde längere Zeit mit wasserfreier Ameisensäure unter Rückfluss erhitzt und dann das Ganze fraktioniert. Nachdem die überschüssige Ameisensäure und das gebildete Wasser übergegangen war, stieg das Thermometer rasch auf 312—315°, wobei ein dickflüssiges, penetrant riechendes Oel überdestillierte, das in der Vorlage zu einer brauneu Masse erstarrte. Die Ausbeute war jedoch sehr schlecht und ich wählte daher mit besserem Erfolge nachstehende Methode.

32 g $\alpha$-Amido-$\beta$-naphtolchlorhydrat wurden mit zirka 25 g wasserfreiem Natriumformiat und zirka 80 g reiner Ameisensäure längere Zeit unter Rückfluss erhitzt; die ganze Masse wurde dann in einer Porzellanschale auf dem Sandbade vorsichtig eingedampft bis das Reaktionsprodukt konsistent war. Dies wurde dann in einem Fraktionskolben unter vermindertem Drucke der Orthokondensation unterworfen. Das überdestillierende Oel, das bald fest wurde und nur noch eine schwache Gelbfärbung zeigte, wurde aus niedrig siedendem Ligroin, worin es in der Kälte schwer, leicht dagegen in der Hitze löslich ist unter Zusatz von Tierkohle solange umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant blieb. Das Produkt stellt dann fast schneeweisse Blättchen dar, die nur noch einen schwachen Geruch zeigen. F.-P. 63,5—64°. Aus 32 g Amidonaphtolchlorhydrat wurden 13,5 g Naphtoxazol rein erhalten = zirka 50 %.

Analyse:

0,2200 g Subst. gaben 0,6278 g $CO_2$ u. 0,0871 g $H_2O$.

Berechnet für $C_{11}H_7NO$

C 78,1 % H 4,19 %.

Gefunden C 77,85 %, H 4,42 %.

Naphtoxazol löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos auf und fällt beim Verdünnen mit $H_2O$ wieder aus. Das Verhalten gegen $H_2SO_4$ bietet auch ein sicheres Kriterium für die Reinheit des Produktes, da sich eine geringe Verunreinigung durch eine blaugrüne Färbung der Schwefelsäure bemerkbar macht. Was die Löslichkeitsverhältnisse betrifft, so löst es sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, schwer löslich in Ligroin. Unlöslich in kaltem Wasser. Mit

Wasserdampf ist die Base jedoch flüchtig. Unlöslich ferner in kaltem Alkali, in der Hitze tritt bald Spaltung ein, wobei die Substanz verharzt.

Um das Naphtoxazol näher zu charakterisieren, stellte ich ein Platindoppelsalz dar.

Eine absolute alkoholische Lösung der Base wurde mit Platinchlorid und Salzsäure versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich das Salz in gelben, schlecht ausgeprägten Prismen aus, die sich jedoch nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren lassen. Der gefundene Minusgehalt an Pt weist darauf hin, dass bereits eine Dissoziation eingetreten war.

Wie Bamberger[1]) gezeigt hat ist die Gruppe befähigt, gleich wie die isomere Form, wie sie im Anthranil auftritt mit $HgCl_2$ Doppelsalze zu bilden. Ich erhielt auch durch Mischen der beiden Komponenten in absolut alkoholischer Lösung ein Doppelsalz, das sich beim Erkalten in langen, seideglänzenden Nadeln abschied. Nach Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol zeigte es den Schmelzpunkt 183—184°.

Zur Stickstoff-Bestimmung wurde angewandt 0,1878 g Subst., erhalten N 5,4 ccm, t = 22°, p = 744 mm.

Berechnet für $C_{11}H_7NO + HgCl_2$ 3,18% N.

Gefunden 3,41% N.

Weiterhin wurde ein Pikrat dargestellt. Aus der alkoholischen Lösung von Naphtoxazol und Pikrinsäure krystallisierten undeutliche gelblichgrüne Nadeln. F.-P. 133—134°.

1) loc. cit.

N-Bestimmung:

Berechnet für $C_{11}H_7NO + C_6H_2(NO_2)_3OH$
14,07 % N.

Gefunden 14,34 % N. 0,1574 g Subst. 19,95 ccm N. p = 742 mm, t = 22°.

### Nitrierung von Naphtoxazol.

Trägt man 0,5 g Naphtoxazol in zirka 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure ein und setzt vorsichtig zu der farblosen Lösung unter Wasserkühlung konzentrierte Salpetersäure zu bis die Flüssigkeit eine deutlich braune Farbe zeigt, so scheidet sich beim Eingiessen in kaltes Wasser ein gelber Niederschlag aus, der aus absolutem Alkohol, worin er sehr schwer löslich ist, umkrystallisiert wird. Bräunlich gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 135°.

Die Analyse zeigte, dass es ein Mononitroprodukt ist.

0,1266 g Subst. 15,2 ccm N, t = 22°, p = 744 ccm.

Berechnet für $C_{11}H_6N_2O_3$ 13,05 % N.

Gefunden 13,29 % N.

Geht beim Erhitzen mit Kalilauge mit rotbrauner Farbe in Lösung, wobei Aufspaltung eintritt wie die Reduktion einer alkalischen Silberlösung zeigte.

### Aufspaltung von Naphtoxazol.

1 g Naphtoxazol wurde mit 50 ccm Wasser zirka 4 Stunden unter oftmaligem Schütteln unter Rückfluss in lebhaftem Sieden erhalten. Dabei schmilzt das Oxazol zu einem gelblichen Oel zusammen, das allmählich in Lösung geht. Beim Erkalten der Lösung schieden sich feine rötlich weisse Nadeln aus, die aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurden. Die nunmehr rein weiss prismatischen Nadeln

zeigten den Schmelzpunkt 204°. Schwer löslich in $H_2O$ und $C_2H_5OH$. Leicht löslich in kaltem verdünntem Alkali, was auf die Existenz einer Hydroxylgruppe hinweist. Beim Erhitzen mit konzentrierter Kalilauge tritt zunächst Braunfärbung ein, die in Braungrün übergeht, wobei Ammoniak entweicht, der durch den Geruch und sein Verhalten gegen Curcuma leicht nachgewiesen werden kann. Jedenfalls entsteht dabei $\alpha$-$\beta$-Dioxynaphtalin.

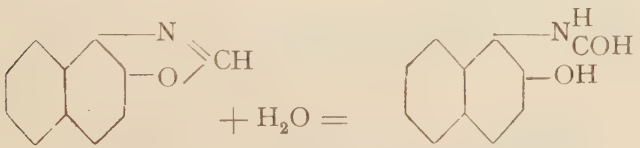
Die Analyse des bei 204° schmelzenden, im Exsikkator getrockneten Produktes ergab folgendes Resultat:

0,1527 g Subst. gaben 0,3962 g $CO_2$ und 0,0709 g $H_2O$.

Berechnet für $C_{11}HgNO_2$ C 71,3%, H 4,9%.

Gefunden C 70,85%, H 5,19%.

Die Reaktion war demnach in folgendem Sinne verlaufen.



**Oxydation von Naphtoxazol.**

Die Oxydation von Naphtoxazol wurde unternommen in der Erwartung zu einer o-Dicarbonsäure zu gelangen. In der Tat wurde ein Phtalsäurederivat erhalten jedoch in so geringer Ausbeute, dass zwar die Charakterisierung als solches gelang, weitere Identifizierungsversuche bezüglich des Verhaltens des heterocyklischen Ringes unterbleiben mussten.

Zur Ausführung der Oxydation wurde folgendermassen verfahren. 1 g Oxazol wurde in Eisessig ge-

löst und mit einer Lösung von 7 g $CrO_3$ (etwas mehr als die berechnete Menge) ebenfalls in Eisessig versetzt. Beim Erhitzen fand unter lebhaftem Aufschäumen die Reaktion statt. Die stark eingeengte Lösung wurde mit Wasser versetzt, worauf sich nach mehrtägigem Stehen eine geringe Menge einer weissen Substanz ausgeschieden hatte. Der abfiltrierte Niederschlag wurde gut ausgewaschen und zu seiner Charakterisierung folgende Versuche angestellt.

a) Löslichkeit in Soda beweist, dass sich mindestens eine Carboxylgruppe im Molekül befindet.

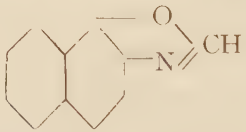
b) Eine kleine Probe mit Resorcin und konzentrierter $H_2SO_4$ auf dem Wasserbade erhitzt, gab nach dem Uebersättigen mit Ammoniak eine deutlich grüne Fluoreszenz.

c) Mit Phenol und $H_2SO_4$ gelinde erwärmt, trat nach Zusatz von Alkali die schöne rote Färbung eines Phenolphtaleins hervor.

Hiemit dürfte die Anwesenheit zweier orthoständigen Carboxylgruppen bewiesen sein.

II.

**Darstellung des isomeren Naphtoxazols.**




Das isomere Naphtoxazol wurde durch Orthokondensation von $\beta$-Amido-$\alpha$-naphtol mit Ameisensäure erhalten. Das hiezu nötige Amidonaphtol wurde durch Reduktion von $\beta$-Nitroso-$\alpha$-naphtol hergestellt.

5 g $\beta$-Amido-$\alpha$-naphtolchlorhydrat wurden mit 20 g Ameisensäure und zirka 3 g wasserfreiem Natrium-

format 3 Stunden rückfliessend erhitzt, die violette Flüssigkeit zur Trockne eingedampft und aus einem kleinen Fraktionierkolben der Vakuumdestillation unterworfen. Das in der Vorlage erstarrte Oel wurde zur vollständigen Reinigung öfters aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Beim Erkalten der Ligroinlösung schied sich das Oxazol in sternförmig gruppierten feinen etwas rosa gefärbten Nadeln aus, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind, ebenso in heissem Ligroin, schwer in kaltem. F.-P. 79°. Das Methenyl-β-Amido-α-naphtol besitzt einen ganz schwachen Geruch, der sich beim Kochen mit Wasser stärker bemerkbar macht. In konzentrierter Schwefelsäure und Salzsäure löst es sich farblos auf, auf Zusatz von Wasser fällt es wieder unverändert aus.

Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz ergab:

77,96 % C 4,37 % H.

0,1847 g Subst. 0,528 g $CO_2$, 0,0723 g $H_2O$.

Berechnet für $C_{11}H_7NO$ C 78,1 %, H 4,19 %.

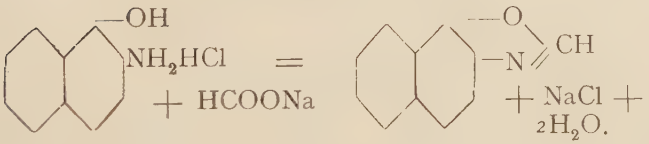
Stickstoff-Bestimmung:

0,1769 g Subst. gaben 13,3 ccm N, t = 22° p = 743 mm.

Berechnet: 8,27 % N.

Gefunden: 8,27 % N.

**Reaktionsgleichung.**



### Aufspaltung des Naphtoxazols.

Ein Spaltungsversuch wurde zunächst mit reinem Wasser unternommen in der Erwartung, ebenfalls zu einem Formylderivat zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde 1 g der Base mit zirka 100 gr $H_2O$ 6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dabei schmolzen die Krystalle zu einem Oel, das durch häufiges Schütteln in möglichst inniger Berührung mit dem Wasser gebracht wurde. Nach dem Erkalten schied sich selbst nach starkem Einengen kein Formylderivat ab. Der weitaus grösste Teil des Oxazols war unverändert geblieben. Eine geringe Spaltung war jedoch eingetreten, da das Filtrat sauer reagierte und alkalische Silberlösung reduzierte, was auf die Anwesenheit von freier Ameisensäure oder 1,2 Dioxynaphtalin hinweist. Bei 130° im Rohr erhitzt, trat wohl vollständige Spaltung ein, jedoch ergaben sich grösstenteils unerquickliche Harze. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge geht die Base ziemlich rasch mit gelber Farbe in Lösung, die beim Schütteln an der Luft rasch in Grün übergeht. Dabei entweicht $NH_3$ der durch Geruch und Curcuma leicht nachgewiesen werden konnte. Silberlösung wird rasch reduziert. $FeCl_3$ gab mit der salzsauren Lösung einen gelben Niederschlag. Alle diese Reaktionen, besonders das Verhalten gegen heisse Kalilauge legten die Vermutung nahe, dass zugleich mit der Sprengung des Ringes auch eine Abspaltung von $NH_3$ unter Ersatz einer Hydroxylgruppe eingetreten war. Es musste sich demnach α-β-Dioxynaphtalin gebildet haben, was auch die Grünfärbung der alkalischen Lösung bestätigt. Um jedoch hierin sicher zu gehen, wurde, da Amidonaphtol mit Alkali ebenfalls eine grüne Farbenreaktion

liefert, die wässrige Lösung mit HCl übersättigt und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb eine ziemlich harzige Masse, die ebenfalls mit verdünntem Alkali die charakteristische Grünfärbung gab. In der sauren Lösung liess sich durch einen Ueberschuss von Ammoniak kein Amidonaphtol nachweisen. Die sehr empfindliche Reaktion, Bildung des blauvioletten Imidooxynaphtalins blieb aus. Die $NH_2$-Gruppe war also quantitativ abgespalten worden.

Nunmehr wurde die Spaltung mit verdünnter Salzsäure ($1-1^1/_2\,^0/_0$) unternommen. Nach 3stündigem Erhitzen von 0,5 g Base mit 20 ccm $1-1^1/_2$ Salzsäure war wohl eine Spaltung eingetreten, jedoch war auch die Ameisensäure abgespalten worden, wie die Bildung von Imidooxynaphtalin durch Uebersättigen mit $NH_3$ bewies.

### Beitrag zur Kenntnis des Lophins.

Das zu Versuchen notwendige Lophin wurde nach der in Bericht 35, 4140 angegebenen Vorschrift dargestellt und in guter Ausbeute und genügender Reinheit erhalten. Schmelzpunkt 272—273°.

Pinner[1]) hatte eine Methylierung mittels Dimethylsulfat versucht, hiebei jedoch nur ein durch alkoholisches Kali wieder zersetzbares Anlagerungsprodukt erhalten.

Da Kühn[2]) auf dem gewöhnlichen Wege Einwirkung von Methyljodid auf Lophin ein Diaethyllophin erhalten hatte, so wurde derselbe Weg zur Gewinnung des Dimethyllophins eingeschlagen.

Zu diesem Zwecke wurden 2 g Lophin mit 3 g Jodmethyl und 5 g Holzgeist 7 Stunden auf 120 bis

1) loc. cit. 2) Ann. 122, 325.

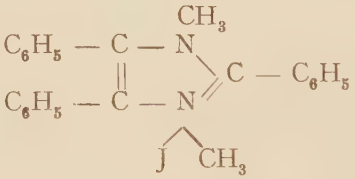
130° im Rohr erhitzt. Der Röhreninhalt (starker Druck), der zum Teil aus bräunlichroten Krystallen bestand, wurde in Alkohol aufgenommen und filtriert. Hiebei blieben rotbraune Nadeln zurück vom Schmelzpunkt 164—165°, die aller Wahrscheinlichkeit ein Hyperjodid vorstellen. Das Filtrat wurde mit Tierkohle versetzt, erhitzt, filtriert und bis zur beginnenden Trübung mit Wasser verdünnt. Die ausgeschiedene gelbe Krystallmasse wurde nochmals aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Derbe weisse Krystalle. Schmelzpunkt 265—266° unter Jodentwicklung. Sehr schwer löslich in Wasser, mässig leicht in Alkohol mit konzentrierter $H_2SO_4$ erhitzt, entweicht Jod. Ausbeute 2,2 g reines Produkt.

Die Analyse zeigte, dass das gewünschte Methyllophinmethyljodid vorlag.

I. 0,1350 g Subst. (bei 107° getrocknet) ergaben 0,0675 g AgJ.

II. 0,1976 g Subst. (bei 107° getrocknet) ergaben 0,1025 g AgJ.

Berechnet für



28,09 % J.

Gefunden I. 27,02 % J. II. 28,03 % J.

Zur Verbesserung der Ausbeute und zur Verwertung des immer entstehenden Hyperjodid wurde in Zukunft der Röhreninhalt in verdünntem Alkohol gelöst und zu der rotbraunen Lösung Natriumthiosulfat zugegeben bis die Flüssigkeit wasserklar war. Hiebei

wurde das Dimethyllophinjodid sofort in rein weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 266° erhalten.

Mit diesem Produkt wurde eine Spaltung mittels alkoholischem Kali versucht.

1 g Jodid wurde mit 10 g KOH und zirka 70 g $C_2H_5OH$ unter Zusatz von etwas Wasser zirka 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt und der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Dabei schied sich ein grünlich gelber Körper ab, der stark jodhaltig war. Zur Reinigung wurde er 2 mal aus Holzgeist umkrystallisiert. Schmelzpunkt 266°.

Es hatte demnach keine Einwirkung stattgefunden, eine Beobachtung, die auch Kühn beim Diaethyllophinjodid gemacht hatte.

Da das Alkali ohne Wirkung war, wurde statt dessen feuchtes, frisch gefälltes Silberoxyd zu der wässrig alkoholischen Lösung gegeben und längere Zeit (2 Stunden) auf dem Wasserbade erwärmt. Die von Alkohol $Ag_2O$ und AgJ befreite Lösung wurde eingeengt und der Krystallisation überlassen. Nach langem Stehen hatten sich auch 4 eckige wasserklare Säulen in minimaler Menge abgeschieden, die jodfrei waren und bei 241—243° schmolzen. Möglicherweise liegt hier die freie Ammoniumbase oder das Carbinol vor.

### Reduktion von Lophin.

1 g Lophin (Schmelzpunkt 272°) wurde in zirka 150 g absolutem Alkohol in der Siedehitze gelöst und nach und nach 5 g metallisches Natrium zugegeben. Der Alkohol wurde verdampft und Wasser zugesetzt. Hiebei fand Abscheidung eines weissen Körpers statt, der aus Pyridin und $C_2H_5OH$ umkrystallisiert bei

262—263° schmolz. Dieser Körper wurde von O. Fischer als Dihydrolophin angesprochen und der Schmelzpunkt bei 259° angegeben. Da die Analyse darüber nicht mit Sicherheit entscheiden kann, wurde versucht durch mehrmaliges Umkrystallisieren einen konstanten Schmelzpunkt zu erhalten. Nach 3maligem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 271—272°, was auf unverändertes Lophin hinweist. Möglicherweise liegt jedoch eine Mischung beider Substanzen vor.

### Reduktion von Dimethyllophinjodid.

5 g Jodid (Schmelzpunkt 266°) wurden in zirka 100 g absoluten Alkohol gelöst und nach und nach zirka 10 g Natrium zugegeben. Die Lösung färbt sich dabei gelblich bis orange. Nachdem sich alles Natrium gelöst hatte, wurde der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Hiebei schied sich ein gelbbrauner Körper ab, der teilweise in Aether löslich war. Der in Aether nicht lösliche Körper konnte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Holzgeist durch seinen Schmelzpunkt bei 266° und durch seinen Jodgehalt als unverändertes Ausgangsprodukt identifiziert werden.

Zur Isolierung der in Aether löslichen Base wurde folgendermassen verfahren. Der Aether wurde mit KOH gut getrocknet und verdampft. Hiebei blieb ein rötlich braunes Oel zurück, das in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Tierkohle längere Zeit gekocht wurde. Die salzsaure Lösung wurde nach dem Filtrieren mit konzentrierter Kalilauge übersättigt, wobei die Base als milchiges Oel ausfiel, das nunmehr in Aether leicht löslich war. Nach Verdampfen des getrockneten Aethers, hinterblieb sie als eine fast farb-

lose zähe Flüssigkeit, die in heissem Ligroin aufgenommen wurde. Beim Erkalten schieden sich büschelförmig vereinte wasserhelle Prismen aus, die nochmals aus Ligroin umkrystallisiert bei 135° schmolzen. Eine weitere Reinigung durch Wiederholung der Operation vermochte nicht den Schmelzpunkt zu verändern. Dieser Körper stellt eine Base dar, wie schon sein Verhalten gegen Säuren und Alkali zeigte. Die Ausbeute ist sehr gering. Aus 5 g Methyllophinmethyljodid wurden 0,4 g der reinen Base erhalten. Dies erklärt sich daraus, dass ein grosser Teil des Jodids durch die ziemlich konzentrierte Lauge unter Zersetzung verharzt wurde. Dabei spaltete sich Methylamin ab, das leicht durch seinen charakteristischen Geruch und durch sein Verhalten gegen Salzsäure und Lackmus nachgewiesen werden konnte.

Die Analyse der im Toluolbad getrockneten Substanz ergab folgende Resultate.

I. Angew. Subst. 0,1534 g. $CO_2$ = 0,4514 g. $H_2O$ = 0,1151 g.

II. 0,1690 g Subst. 0,4966 g $CO_2$, 0,1274 g $H_2O$.

Daraus berechnet sich

I. C = 80,25 %. H = 8,39 %.

II. C = 80,14 %. H = 8,43 %.

N-Bestimmung:

0,1765 g Subst. ergaben 18,7 ccm N. p = 734, t = 18°. = 11,85 % N.

Diese Analysen stimmen am besten mit dem Körper von der Formel $C_{16}H_{20}N_2$.

Seiner Entstehung nach lag die Vermutung nahe, dass hier ein Dimethylstilben oder -tolandiamin vorlag. Für diesen Körper berechnet sich

C = 80,00 %, H = 8,35 %, N = 11,7 %.

Für das Tolanderivat $C_{16}H_{18}N_2$

C = 80,67 %, H = 7,6 %, N = 11,8 %.

Zur Konstitutionsbestimmung wurden noch weitere Versuche unternommen.

Die Base wurde in absolutem Aether gelöst und trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Hiebei schied sich das Chlorhydrat in weissen undeutlichen Krystallen ab. Dieselben wurden abgesaugt und mit Aether gut nachgewaschen, hierauf nochmals in Alkohol gelöst und mit Aether gefüllt. Eine Chlorbestimmung ergab 22,45 % Cl. Angew. Subst. 0,1139 g, gefund. AgCl 0,1034 g.

Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2 2HCl$ 22,66 % Cl.

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2 2HCl$ 22,80 % Cl.

Das Chlorhydrat ist ungemein leicht in Wasser löslich, fast ebenso leicht in Alkohol. Aus der Analyse ergibt sich die Existenz zweier basischen Stickstoffgruppen.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Nitrosoverbindung hergestellt.

0,2 g der Base wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und vorsichtig Natriumnitrit zugegeben, bis sich ein geringer Ueberschuss durch den Geruch erkennen liess. Hiebei schieden sich weisse Flocken ab, die abfiltriert und bis zum Verschwinden der salpetrigen Säure ausgewaschen wurden.

Nach dem Trocknen auf Ton wurden sie aus Aceton umkrystallisiert. Prachtvolle vierkantige weisse Prismen, F.-P. 266–267°. Fast unlöslich in kaltem Aceton, mässig leicht in heissem. Gibt die Liebermannsche Reaktion.

N-Bestimmung:

0,0817 g Subst. 13,9 ccm N. p = 741, t = 20°.

Gefunden 18,97 %.

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_4O_2$ 18,75 %.

Wir haben es hier mit einer Dinitrosoverbindung zu tun, womit die Anwesenheit zweier sekundärer Amidogruppen bewiesen ist.

### Acetylierung der Base.

0,5 g der Base wurden in wenig Eisessig gelöst und unter Zugabe von Essigsäureanhydrid zirka 2 Stunden unter Rückfluss gekocht.

Zu der heissen Flüssigkeit wurde Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Beim Erkalten schieden sich schneeweisse, warzenförmige Krystalle ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 250—251° schmolzen.

Analyse:

0,2000 g Substanz ergaben 0,5406 g $CO_2$ und 0,1338 g $H_2O$.

Gefunden C 73,71 %, H 7,48 %.

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_2N_2$ C 74,1 %, H 7,41 %.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2N_2$ C 74,5 %, H 6,8 %.

Die Acetylgruppe ist also 2 mal in das Molekül eingetreten.

Ferner gibt die Base mit Goldchlorid, Platinchlorid, Sublimat und Pikrinsäure Doppelsalze, die zum Teile sehr schön krystallisieren.

### Untersuchung der alkalischen Lösung.

10 g Dimethyllophinjodid wurden wie oben beschrieben reduziert und die Base durch Ausaethern aus der alkalischen Lösung entfernt. Das unver-

änderte Jodid wurde abfiltriert. Diese Lösung wurde auf die Anwesenheit eines Spaltungsproduktes saurer Natur untersucht. Vor allem schien es von Wichtigkeit Benzoesäure nachzuweisen.

Zu diesem Zwecke wurde die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter $H_2SO_4$ angesäuert und zur Isolierung der Benzoesäure Wasserdampf durchgeleitet, wobei die übergetriebene Säure in einigen ccm verdünnter Natronlauge geleitet wurde. Diese Lösung wurde dann zur Trockne verdampft, mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und einige Zeit unter Rückfluss gekocht. Hiebei liess sich die Benzoesäure leicht durch den bekannten Geruch ihres Methylesters erkennen.

Da die bisher angegebenen Tatsachen zwar sehr dafür sprechen, dass die durch Reduktion von Dimethyllophinjodid erhaltene Base als symetrische Dimethylstilbendiamin anzusprechen ist, so schien es doch wünschenswert, diese Behauptung durch einen möglichst einwandsfreien experimentellen Beweis zu bekräftigen. Die Beweisführung gelang auf zweierlei Arten.

I.

Das Ausgangsmaterial bildete das dem Lophin, bezüglich seiner Konstitution sehr nahestehende Amarin.

Dasselbe wurde mit Jodmethyl und Holzgeist der Methylierung unterworfen. Claus und Elbs[1]) hatten dieses Verfahren angegeben, ohne sich jedoch mit einer detailierten Angabe zu äussern. Angabe über Ausbeute etc. fehlen vollständig. Die Ausbeute an reinem Dimethylamarinjodid ist überraschend schlecht.

1) Ber. 13, 1420; 18, 3079.

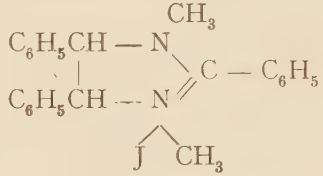
Als beste Darstellungsmethode wurde nach einigen Vorversuchen folgende gefunden.

5 g Amarin wurden mit zirka 10 g $CH_3J$ 6 bis 8 Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Der braunrote Röhreninhalt wurde in Alkohol aufgenommen und durch Kochen auf dem Wasserbade von überschüssigem Jodmethyl befreit. Hierauf wird wässriges Ammoniak zugegeben, wobei Entfärbung eintritt. [Der Zusatz von $NH_3$ hat den Zweck, jodwasserstoffsaures Amarin und Monomethylamarin als Basen in Freiheit zu setzen, die dann in Lösung bleiben, während Dimethylamarinjodid von $NH_3$ nicht angegriffen wird.] Die Flüssigkeit wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt um eine vollständige Umsetzung eintreten zu lassen und hierauf mit absolutem Aether versetzt. Nach kurzem Stehen schieden sich harte, schneeweise Krystalle ab, die zur vollständigen Reinigung nochmals in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt wurden. Die Ausbeute betrug 2,5—2,8 g an reinem Dimethylprodukt. Der Schmelzpunkt lag bei 243—244°, während Claus und Elbs 246° angeben.

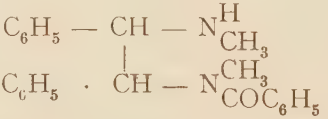
Nebenbei hatten sich beträchtliche Mengen von jodwasserstoffsaurem Amarin gebildet, die sich im Aether fanden. In welcher Menge sich Nebenprodukte bilden, zeigt folgendes Beispiel.

5 g Amarin wurden, wie oben beschrieben methyliert, der Röhreninhalt mit Alkohol aufgenommen und das ganze mit Aether versetzt. Das Gewicht der ausgefallenen Jodide betrug getrocknet 6,5 g. Hierauf in $C_2H_5OH$ gelöst, $NH_3$ zugegeben und nochmals mit Aether gefällt. Gewicht 2,7 g. F.-P. 243—244°.

Dieses Methylamarinmethyljodid hat folgende Konstitution:



Durch alkoholisches Kali tritt, wie Japp und Moir[1]) nachwiesen Spaltung des Imidazolringes ein und es entsteht ein i-Benzoyl-s-Dimethylstilbendiamin, dem folgende Formel zukommt.



Den Schmelzpunkt dieser Verbindung fand ich bei 144° (Claus und Elbs 146°).

Zu seiner näheren Charakterisierung stellte ich durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die schwefelsaure Lösung der Base eine Nitrosoverbindung dar, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton bei 213—215° schmolz und mit Phenol und $H_2SO_4$ die Liebermannsche Reaktion ergab.

Es gelang nun nach zahlreichen Versuchen diese Benzoylgruppe abzuspalten und die erhaltene Base erwies sich durch den Schmelzpunkt (135—136°) und durch das Nitrosamin (Schmelzpunkt 266—267°) identisch mit der aus Dimethyllophinjodid erhaltenen. Zur Ausführung wurde folgendermassen verfahren.

2 g i-Benzoyl-s-dimethylstilbendiamin wurden mit 10—12 ccm konzentrierter Salzsäure 6 Stunden im Rohr auf 170—180° erhitzt. Der zum Teil verharzte, teils

1) Chem. Zentralbl. 1900. I. 134, 1224.

krystallinische Röhreninhalt wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei neben Salzsäure auch geringe Mengen von Benzoesäure übergingen. (Durch den Schmelzpunkt 121° identifiziert.) Die im Kolben verbleibende Flüssigkeit wurde nun mit starker Kalilauge übersättigt, wobei eine milchige Abscheidung erfolgte, zugleich war der Geruch nach Methylamin bemerkbar. Die alkalische Lösung wurde mit Aether extrahiert, der Aether mit $Na_2SO_4$ getrocknet und verdampft. Der Rückstand (Oel zum Teil mit Krystallen durchsetzt) wurde in ziemlich viel Ligroin gelöst und der fraktionierten Krystallisation unterzogen. Die erste bis dritte Fraktion bestand aus unverändertem Ausgangsmaterial, was durch den Schmelzpunkt der Base (143—144°) und des Nitrosamins (213—215°) kontrolliert wurde. Auch die Krystallform wies darauf hin. Nachdem die Krystalle der dritten Fraktion abfiltriert waren und nach 3tägigem Stehen keine Abscheidung mehr erfolgte, wurde die etwas gelbliche Lösung ziemlich stark eingedampft, worauf sich nach mehrstündigem Stehen die Krystallisation vollzogen hatte. Die von der Mutterlauge entfernten Krystalle wurden mit etwas Ligroin gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Fast schneeweisse Prismen, F.-P. 135—136°. Ein kleiner Teil wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und vorsichtig $NaNO_2$ zugegeben. Die abgeschiedene voluminöse Masse zeigte aus Aceton umkrystallisiert den Schmelzpunkt 266 bis 267°. Diese Verbindung ist mit dem auf Seite 38 beschriebenen Nitrosamin identisch. Die Ausbeute an Dimethylstilbendiamin war naturgemäss sehr gering, die Salzsäure hatte sehr stark zersetzend gewirkt wie ja die Anwesenheit von Methylamin beweist. Zum

Teil hatte sich die Spaltung im Sinne folgender Gleichung vollzogen.

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH - N^{H}_{CH_3} \\ \quad | \\ C_6H_5CH - N^{CH_3}_{COC_6H_5} \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5 - CH - N^{H}_{CH_3} \\ \quad | \\ C_6H_5 - CH - N^{H}_{CH_3} \end{array} + C_6H_5COOH.$$

II.

Zur ferneren Beweisführung wurde ebenfalls vom i-Benzoyl-s-dimethylstilbendiamin ausgegangen. 0,2 g wurden in Pyridin gelöst und unter Kühlung tropfenweise Benzoylchlorid zugegeben. Nach kurzem Erwärmen war die Reaktion beendet. Die Pyridinlösung wurde in $H_2O$ gegeben, wobei ein Oel ausfiel, das bald krystallinisch wurde. Aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, schieden sich weisse undeutliche Krystalle ab, die bei 248—250° schmolzen. Die Analyse konnte leider nur mit sehr wenig Substanz ausgeführt werden. Sie gab für Dibenzoyldimethylstilbendiamin annähernde Resultate.

0,0674 g Substanz ergaben 0,1971 g $CO_2$ und 0,0386 g $H_2O$.

Berechnet für $C_{30}H_{28}N_2O_2$ C 80,4 %, H 6,2 %.

Gefunden C 79,77 %, H 6,4 %.

Auf gleiche Weise wurde die durch Reduktion von Dimethyllophinjodid erhaltene Base in Pyridinlösung der Benzoylierung unterzogen und gereinigt. Die weissen undeutlichen Krystalle schmolzen ebenfalls bei 248—250°. Um sicher zu gehen, dass diese Verbindung mit dem Dibenzoyldimethylstilbendiamin identisch ist, wurde der Schmelzpunkt von dem Gemisch der beiden Substanzen genommen. Er blieb bei 248—250°.

Zu einer Analyse langte die vorhandene Menge nicht aus. Doch glaube ich, dass die Konstitution der Base $C_{16}H_{20}N_2$ hiemit bestimmt als Dimethylstilbendiamin sichergestellt ist.

### Ueber die Reduktion von α-Benzildioxim.

Zur Reduktion des α-Dioxims wurde nach der von Feist[1]) angegebenen Vorschrift für β-Benzildioxim verfahren.

25 g α-Dioxim (F.-P 236°) wurden mit wenig absolutem Alkohol in einem geräumigen Kolben übergossen und zirka 70 g metallisches Natrium in kleinen Stücken zugegeben. Hiebei tritt bald eine klare Lösung ein, indem das in Alkohol kaum lösliche Dioxim als Natriumsalz in Lösung geht. Nach Zusatz von etwas Wasser wird die Flüssigkeit mit HCl schwach angesäuert und der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Hiebei löst sich das gebildete NaCl, während unverändertes Dioxim sich abscheidet. Man filtriert nach dem Erkalten ab, engt etwa auf die Hälfte ein und übersättigt die Lösung mit festem KOH. Hiebei scheidet sich das Stilbendiamin milchig aus, das leicht von Aether aufgenommen wird. Aus der mit KOH getrockneten Aetherlösung fällt beim Einleiten von trockenem $CO_2$ das Carbaminat der Base als weisses Pulver aus.

Feist erhielt so bei der Reduktion von 25 g β-Dioxim 8,5 g Carbaminat vom Schmelzpunkt 106°. Das daraus gewonnene Stilbendiamin schmolz bei 90—92°, das Pikrat bei 220°.

Das von mir erhaltene Carbaminat zeigte keinen

1) Ber. 27, 214; 28, 3167.

scharfen Schmelzpunkt und liess die Vermutung aufkommen, dass ein Gemisch verschiedener Substanzen vorliege. Tatsächlich ist dies der Fall.

Die Trennung gelang auf folgende Weise. Das Carbaminat wurde in Salzsäure gelöst und dann mit festem KOH übersättigt und sofort mit Aether extrahiert. Der nach Verdampfen des mit Kaliumhydroxyd getrockneten Aethers erhaltene Rückstand wurde aus Ligroin umkrystallisiert. Hiebei schied sich zunächst ein Stilbendiamin aus, das nach 2 maligem Umkrystallisieren aus Ligroin unter Zusatz von KOH den Schmelzpunkt 88—89° aufwies. Zweifellos ist dieses Diamin mit dem von Feist durch Reduktion von β-Benzildioxim erhaltenen identisch. Zur entgiltigen Feststellung wurde noch das Pikrat dargestellt, das den von Feist angegebenen Schmelzpunkt 220° zeigte.

Bei der Kondensation dieses Diamins mit Salicylaldehyd entstehen hellgelbe Krystalle (aus Alkohol umkrystallisiert), die bei 180° schmelzen.

Aus der von dem niedrig schmelzenden (88—89°) Stilbendiamin befreiten Lösung krystallisierte beim Eindampfen ein anderes Diamin aus, das einen beträchtlich höheren Schmelzpunkt (114—115° aufwies. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aether und Ligroin stieg der Schmelzpunkt auf 121—122°, wo er trotz einer nochmaligen Reinigung konstant blieb. Dieses Stilbendiamin ist identisch mit dem von Grossmann[2]) durch Spaltung eines Reduktionsproduktes von Amarin erhaltenen Diamin. Zur Kontrolle wurde das charakteristische Kondensationsprodukt mit Salicylaldehyd dargestellt. Vierkantige gelbe, in Alkohol

1) loc. cit. 2) Dissertation Erlangen.

schwer lösliche Blättchen, die den von Grossmann gefundenen Schmelzpunkt 205° besassen.

Bei der Reduktion des Dioxims kann die Ausbeute bedeutend verbessert werden, wenn man durch stetes Schütteln dafür sorgt, dass die Lösung möglichst innig mit dem Wasserstoff in Kontakt kommt. So erhielt ich aus 25 g Dioxim 15 g Carbaminat und 9 g Nebenprodukte.

**Versuch zur Darstellung des Imidazol von Stilbendiamin.**

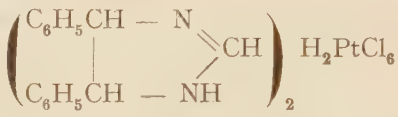
10 g Carbaminat wurden zirka 5 Stunden mit 40 g wasserfreier Ameisensäure unter Rückfluss erhitzt; die überschüssige Säure abgedampft und der Rückstand zirka $^1/_2$ Stunde im Oelbade auf 150° erhitzt. Hierauf wurde das Produkt mit verdünnter Salzsäure in der Kälte gut durchgeschüttelt. Ein Teil a) ging in Lösung, der Rüchstand b) betrug 2 g.

**Untersuchung der Lösung a.**

Die salzsaure Lösung wurde mit Soda übersättigt, wobei sofort eine milchige Abscheidung erfolgte, die ausgeaethert wurde. Nach Verdampfen des getrockneten Aethers hinterblieb ein bräunlich gelbes Oel, das selbst nach langem Stehen in der Kältemischung nicht fest wurde. Eine nochmalige Wiederholung der Operation vermochte ebenfalls keine Krystallisation herbeizuführen. Daher wurde ein Teil der salzsauren Lösung mit Platinchlorid versetzt, wobei sofort Abscheidung eines gelben krystallinischen Doppelsalzes erfolgte. Sehr schwer löslich in $C_2H_5OH$. Schmelzpunkt 219—220°.

Die Analyse des bei 107° getrockneten Produktes ergab 22,79% Pt.

0,2023 g Subst. hinterliessen 0,0461 g Pt.

Berechnet für  22,92 % Pt.

Durch Versetzen der salzsauren Lösung mit Natriumpikrat fielen gelbe undeutliche Krystalle aus. F.-P. 234°.

Analyse:

0,1963 g Substanz (bei 107° getrocknet) gaben 28,5 ccm N. p = 738 mm, t = 23°.

Berechnet für Diphenyldihydroglyoxalin 1 Mol. Pikrinsäure 15,52 % N.

Gefunden 15,85 % N.

Zur Darstellung des Chlorhydrats wurde die salzsaure Lösung stark eingedampft bis Krystallisation erfolgte. Weisse Krystalle, die mit Alkohol und Aether gewaschen bei 270° schmolzen.

Analyse:

0,1112 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,1101 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2HCl$ 13,78 % Cl.

Gefunden 24,48 % Cl.

Berechnet für salzsaures Stilbendiamin 24,74 % Cl.

Es liegt hier Stilbendiaminchlorhydrat vor, wie auch der Schmelzpunkt des Salicylaldehyd-Kondensationsproduktes (205°) zeigte. Möglicherweise ist durch das Eindampfen der stark salzsauren Lösung eine Spaltung des Imidazols eingetreten.

Da auf diese Weise das Glyoxalin nicht als Base erhalten werden konnte, so wurde versucht, dasselbe durch Ueberleiten von trocknem HCl über das auf

260° erhitzte Reaktionsprodukt von Stilbendiamin und Ameisensäure zu bekommen; jedoch ohne Erfolg. Die ganze Masse war verharzt.

### Untersuchung des Rückstandes b.

Der Rückstand war äusserst schwer löslich in den meisten Solventien. Etwas löslich in heissem Aceton, woraus er in schön ausgebildeten wasserklaren sehr kleinen Säulen auskrystallisierte.

Etwas besser löst er sich in Pyridin, Acetessigester und Nitrobenzol. Als Lösungsmittel eignet sich starke Ameisensäure, aus der der Körper auf Zusatz von etwas Wasser in wasserhellen Säulchen ausfiel. Schmelzpunkt über 300°.

Analyse des bei 130° getrockneten Produktes.

0,1522 g Substanz gaben 0,3992 g $CO_2$ und 0,0783 g $H_2O$.

Berechnet für Diformylstilbendiamin

C 71,7 % H 5,97 %.

Gefunden 71,54 % C 5,76 % H.

Die Reaktion scheint also in folgendem Sinne verlaufen zu sein.

a) $$\begin{matrix} C_6H_5CH-NH_2 \\ | \\ C_6H_5CH-NH_2 \end{matrix} + HCOOH = \begin{matrix} C_6H_5-CH-N \\ | \quad\quad \diagdown\!\!\diagup CH \\ C_6H_5-CH-N \\ \quad\quad\quad\quad H \end{matrix} + 2H_2O.$$

b) $$\begin{matrix} C_6H_5CHNH_2 \\ | \\ C_6H_5CHNH_2 \end{matrix} + 2HCOOH = \begin{matrix} C_6H_5CH-N \overset{H}{\underset{C}{}} O \\ | \quad\quad\quad H \\ C_6H_5CH-N \\ \quad\quad\quad\quad H \quad COH \end{matrix} + 2H_2O.$$

Vorliegende Arbeit wurde im Privatlaboratorium des Herrn Professor Dr. O. Fischer angefertigt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir jederzeit hatte zu Teil werden lassen, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

# Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Fritz Römer, am 18. November 1881 zu München. Nach Absolvierung meiner humanistischen Studien am Gymnasium Erlangen im Jahre 1901 widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Erlangen. Sommer-Semester 1903 brachte ich in Berlin zu, um dann wieder nach Erlangen zurückzukehren, wo ich vorliegende Promotionsarbeit anfertigte. Seit 1. Mai 1905 habe ich die Stellung des Hilfsassistenten am chemischen Institut inne.